

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-142199

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/039

G03F 7/40

H01L 21/027

(21)Application number : 11-323332

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

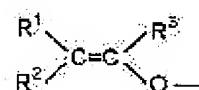
(72)Inventor : TAKEMURA KATSUYA
KOIZUMI KENJI
KANEKO TATSUSHI
SAKURADA TOYOHISA

(54) CHEMICALLY SENSITIZED POSITIVE RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

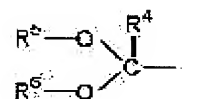
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a minute contact hole pattern for the production of a very large scale integrated circuit as well as to provide a highly adaptable process in which the reduction of contact hole size by heating is easily controlled by adding a compound having, in one molecule, two or more functional groups which can crosslink with a polymer compound used in a chemically sensitized positive resist material in a step for reducing contact hole size by heating a contact hole pattern when the contact hole pattern is formed using the resist material.

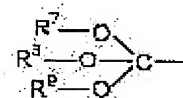
SOLUTION: The objective chemically sensitized positive resist material for forming a contact hole pattern by a thermal flow process contains a compound containing two or more functional groups of formulae (1)-a, (1)-b and (1)-c in one molecule. In the formulae, R1-R4 are each H or linear, branched or cyclic alkyl; R5-R9 are each linear, branched or cyclic alkyl; and adjacent symbols Rn may combine to each other to form a ring.



(1)-a



(1)-b



(1)-c

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-142199

(P2001-142199A)

(43) 公開日 平成13年 5月25日 (2001. 5. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 3		5 0 3 A 2 H 0 9 6
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 41 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-323332

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999. 11. 12)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 小泉 賢治

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

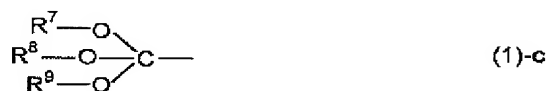
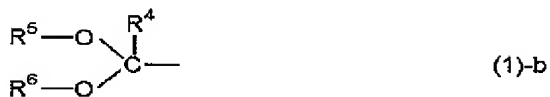
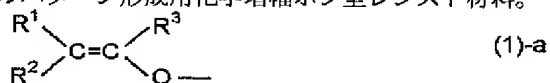
弁理士 小島 隆司 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 分子内に一般式 (1) - a ~ c で示される官能基を 2 つ以上含有する化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。



(式中、R¹ ~ R⁴ は水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁵ ~ R⁹ は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、隣接する Rⁿ は互いに結合して環状を成してもよい。)

【効果】 化学増幅ポジ型レジスト材料を用いてコンタクトホールパターンを形成するに当たり、コンタクトホールパターンを加熱処理しコンタクトホールサイズを更に微細化する工程において、化学増幅ポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物と架橋することのできる官能基を分子内に 2 つ以上有した化合物を添加することによって、加熱微細化を容易に制御し、適応性に富んだプロセスを提供すると共に、超 L S I 製造用の微細コンタクトホールパターン形成を可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に一般式(1) - a ~ (1) - cで示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。

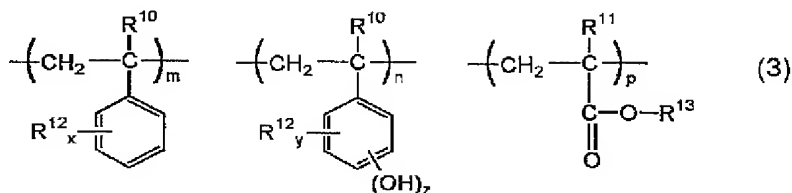
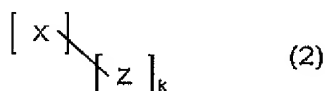
【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^5 \sim R^9$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^1 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 又は R^7 と R^9 又は R^8 と R^9 は互いに結合して環状を成してもよい。)

【請求項2】 分子内に下記一般式（2）で示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなる請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化2】



(式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基又はシアノ基を示す。また、 R^{12} は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 x は 0 又は 5 以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。また、 m 、 p は 0 又は正数、 n は正数であり、 $0 \leq m/(m+n+p) \leq 0.8$ 、 $0 < n/(m+n+p) \leq 1$ 、 $0 \leq p/(m+n+p) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【請求項6】 (B)成分のベース樹脂として、下記一般式(4)で示され、上記式(3)の繰返し単位を有

(式中、Zは上記式(1) - a ~ (1) - cから選ばれた官能基を示し、同一又は異なった官能基であってもよく、kは2以上6以下の正の整数を示す。Xは、炭素数2~20のk価の有機基を示す。)

【請求項3】 分子内に上記一般式（2）で示される官能基を2つ以上含有する化合物をレジスト全系に対し0.1～5質量%含有してなる請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 4】 (A) 有機溶剤、(B) ベース樹脂として酸不安定基を有した高分子化合物、(C) 酸発生剤、(D) 塩基性化合物、(E) 請求項 1、2 又は 3 記載の分子内に式 (1) - a ~ (1) - c で示される官能基を 2 つ以上有する化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ボジ型レジスト材料。

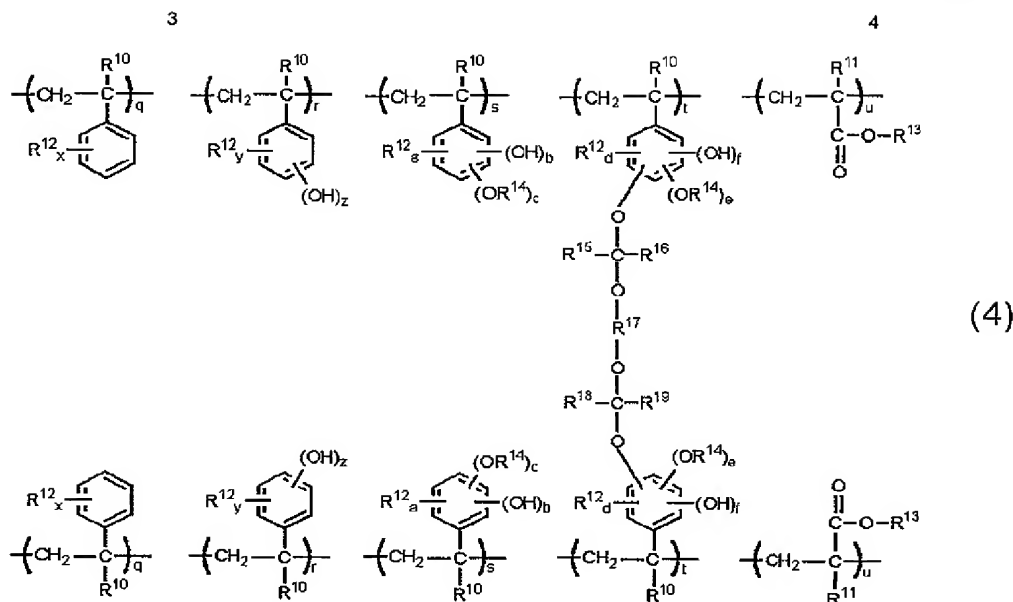
【請求項 5】 (B) 成分のベース樹脂として、下記一般式 (3) で示される繰返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の 1 部の水素原子が 1 種又は 2 種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の 1 部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間で C—O—C 基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式

(3) のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物を含有してなる請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化3】

する高分子化合物のフェノール性水酸基の１部の水素原子が１種又は２種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の１部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間でＣ－Ｏ－Ｃ基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式（３）のフェノール性水酸基の水素原子全体の０モル％を超え８０モル％以下の割合である、重量平均分子量１，０００～５００，０００の高分子化合物を含有してなる請求項５記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を用いたコンタクトホール形成方法。

【化4】



(式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基、又はシアノ基を示す。また、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{14} は1種もしくは2種以上の酸不安定基を示す。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} は各々独立して水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{17} は2個以上の炭素数1～10の酸素原子を介在してもよい炭化水素基を示す。各単位はそれぞれ1種で構成されていても2種以上で構成されていてもよい。 x は0又は5以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。 a 、 b 、 c は正の整数、 c は0になることがなく、 $a+b+c \leq 5$ を満足する整数である。 e 、 d 、 f は0又は正の整数であり、 $e+d+f \leq 4$ を満足する整数である。また、 q 、 t 、 u は0又は正数、 r 、 s は正数を示し、 $0 \leq q/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < s/(q+r+s+t+u) \leq$

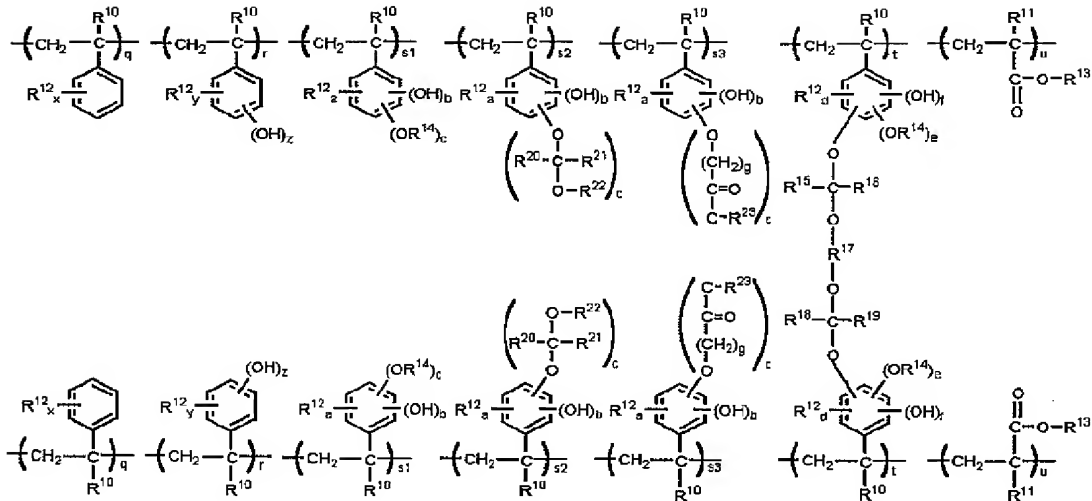
0.8、 $0 \leq t/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r+s+t)/(q+r+s+t+u) \leq 1$ 、 $0 < r/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【請求項7】 (B)成分のベース樹脂として、下記一般式(5)で示され、上記式(3)の繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を含有してなる請求項6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化5】

5

6



(5)

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 x 、 y 、 z 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f は、上記と同様な意味を示す。 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^{23} は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{21} と R^{22} 、 R^{21} と R^{23} 、 R^{22} と R^{23} とは環を形成してもよく、環を形成する場合は、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{24} は炭素数4～20の三級アルキル基を示す。 g は0又は1～6の正の整数である。また、 q 、 s_1 、 s_2 、 s_3 、 t 、 u は0又は正数、 r は正数を示し、 $0 \leq q / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq s_1 / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq s_2 / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq s_3 / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 < (s_1 + s_2 + s_3) / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq t / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r + s_1 + s_2 + s_3 + t) / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 1$ 、 $0 < r / (q + r + s_1 + s_2 + s_3 + t + u) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【請求項8】 (C)成分として、オニウム塩及び／又はジアゾメタン誘導体を配合したことを特徴とする請求項4乃至7のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項9】 (D)成分として、脂肪族アミンを配合したことを特徴とする請求項4乃至8のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】 (i)請求項1乃至9のいずれか1項に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで加熱処理後、フォトリソを

介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含み、コンタクトホールパターンを形成した後に、(iv)更に加熱処理を行うことによって、コンタクトホールサイズを縮小することを特徴とするコンタクトホールパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅ポジ型レジスト材料を用いてコンタクトホールパターンを形成するに当たり、コンタクトホールパターンを加熱処理するサーマルフローと呼ばれるコンタクトホールサイズを更に微細化する工程において、化学増幅ポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物と架橋することのできる官能基を分子内に2つ以上有した化合物を添加することによって、サーマルフローによる微細化を容易に制御できるコンタクトホールパターン形成方法、特に超LSI製造用の微細コンタクトホールパターン形成方法、及びこれに用いる化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.3μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーやArFエキシマレ

ーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】更に、特開平6-100488号公報には、ポリ〔3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3, 4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3, 5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】更に、これらのレジスト材料のベース樹脂の改良、開発は進み、特開平10-207066号公報には、C-O-C基を有した架橋基によってベース樹脂を架橋させ、酸発生剤から露光後発生した酸によって架橋基が脱離することから、高いコントラストを得て、高解像度を得るレジスト材料が知られている。

【0008】しかしながら、これら化学増幅ポジ型レジストの解像力を高めたいかなる材料を用いても、0.20μm以下のコンタクトホールサイズの実現は難しく、次世代のLSIデバイスの要求を満たすコンタクトホールパターン形成用のレジスト材料は見当たらない。

【0009】一方、0.20μm以下のコンタクトホールサイズを形成するプロセス技術として、コンタクトホールパターンを加熱処理することによって、レジスト膜を流動化させ、コンタクトホールサイズを縮小する方法が知られている(以下、このプロセス技術をサーマルフローと記す)。このサーマルフロー技術を用いることによって、0.10μm、0.15μmといった超微細なコンタクトホールサイズの形成が可能となった。

【0010】しかしながら、このサーマルフロー技術による超微細なコンタクトホールの形成方法には、加熱処理する温度に対して、目的とするコンタクトホールサイズに合わせ込む制御が非常に困難となる問題がある。即ち、サーマルフロー技術は、加熱温度が若干変動しただけでも、コンタクトホールサイズが大きく変動してしまう欠点を有している。

【0011】また、サーマルフローを施したコンタクトホールは図1に示したようなプロファイル、即ち、断面において弓なり状のプロファイルとなり、プロファイルが劣化する問題が生じる。なお、図1において、1は基板、2はレジスト膜、3はコンタクトホールを示す。

【0012】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来のサーマルフロー技術を用いて、超微細なコンタクトホールパターンを形成する際に、加熱処理温度に対し、制御可能なプロセス適応性に優れ、実用性の高い化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、分子内に一般式(1)-a~(1)-cで示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料を用いることにより、プロセス制御性に優れ、実用性の高いサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成方法を見出した。

【0014】

【化6】



(式中、R¹~R⁴は水素原子又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁵~R⁹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R¹とR³、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸又はR⁷とR⁹又はR⁸とR⁹は互いに結合して環状を成してもよい。)

【0015】即ち、本発明者は、下記の検討を実施し、具体的にサーマルフロープロセスを制御する方法を確立した。

【0016】まず、本発明者は、一般的に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料のいかなるベース樹脂を用いても、サーマルフローを施し、加熱温度とコンタクトホールの関係をグラフ化すると、コンタクトホールサイズの変化量(以下、フローレートと記す)を示す傾きは、あまり変わらないことを見出した。即ち、ベース樹脂の骨格を種々変えてもフローレートに大きな差はなく、ベース樹脂がホモポリマーであったり、その他のコポリマーなどを用いたりしても、加えて、分子量や分散度など

を変えた場合もフローレートは変化しないことが判った。また、酸不安定基、その他置換基を変えた場合も同様で、置換基率、種類にフローレートは依存しない。また、種々のポリマーをブレンドした場合もフローレートは変化しないことが判明した。但し、これらの検討の中で、フローの開始温度、即ち、コンタクトホールサイズが縮小化する温度のみ変化し、これはベース樹脂のガラス転移温度(T_g)に依存することが明らかになった。以上の検討の結果をまとめると図2に示すグラフに例示することができる。

【0017】なお、図2において、
Iは低分子ポリマー
IIはポリマーA
IIIはポリマーB
IVはポリマーAとポリマーBとのブレンド
Vは架橋基を有するポリマー
VIは高分子ポリマー
VIIはT_gの高いポリマー
を示し、その傾きがフローレートである。

【0018】フローレートを表す数量として、加熱温度1℃当たりのコンタクトホールサイズの変化量を示すことができる(以下、単位はnm/℃と表す)。種々ベース樹脂を変化させたが、変化量のフローレートは大きく変化せず、この1℃当たりのコンタクトホールサイズの変化量は、ほぼ20nm/℃となった。20nm/℃のフローレートは、微細化を目指す次世代のLSIデバイスの製造に当たって、制御に困難で、プロセス適応に相応しくなく、決して許容できるものではない。

【0019】本発明者はこれら検討結果を踏まえて、更に鋭意検討を進めたところ、上述した分子内に一般式(1)-a～(1)-c(以下、これらを総称して一般式(1)という)で示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなる化学増幅ポジ型レジスト材料が、フローレートを小さくし、プロセス制御性に優れ、実用性の高い、サーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成方法確立するに至った。

【0020】サーマルフロープロセスにおいて、分子内に一般式(1)で示される官能基を2つ以上含有する化合物を化学増幅ポジ型レジスト材料へ添加し、フローレート、即ち、加熱温度1℃当たりのコンタクトホールサイズの変化量が改善された例として、図3のグラフを示す。ここで、図3において、Aは上記化合物を添加した一例、Bは未添加の例を示す。

【0021】分子内に一般式(1)で示される官能基を2つ以上含有する化合物は、官能基が化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂と熱架橋反応を生じる。サーマルフローを実施する加熱処理温度において、熱架橋反応が進行するためレジスト膜が流動化する速度が阻害され、コンタクトホールのフローレートが小さくなったものと考察する。上述した官能基を2つ以上含有する化合

物の熱架橋反応は、化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂のフェノール性水酸基と特に進行すると考えられるが、ベース樹脂の他の部位とも架橋反応することも考えられる。

【0022】更に、分子内に一般式(1)で示される官能基を2つ以上含有する化合物を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料を用い、コンタクトホールを形成し、サーマルフローを施したときのパターン形状を確認した。その結果、一般式(1)で示される官能基を2つ以上含有する化合物を添加しないレジスト材料は、サーマルフロー後のコンタクトホールパターンの側壁が非常に丸いのに対し、添加した場合、コンタクトホールパターンの垂直性は向上した。

【0023】以上のように、本発明者は上記式(1)で示される官能基を2つ以上有した化合物を添加することによって、サーマルフロー技術を用いて超微細なコンタクトホールを形成する際に、フローレートを小さくすることができ、微細化を目指す次世代のLSIデバイスの製造に当たって、制御性に好ましく、プロセス適応可能なレジスト組成物を知見したものである。

【0024】従って、本発明は、下記の化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【0025】請求項1：分子内に一般式(1)-a～(1)-cで示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。

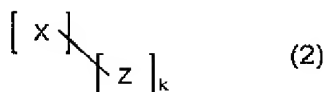
【化7】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁵～R⁹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R¹とR³、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸又はR⁷とR⁹又はR⁸とR⁹は互いに結合して環状を成してもよい。)

【0026】請求項2：分子内に下記一般式(2)で示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなる請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

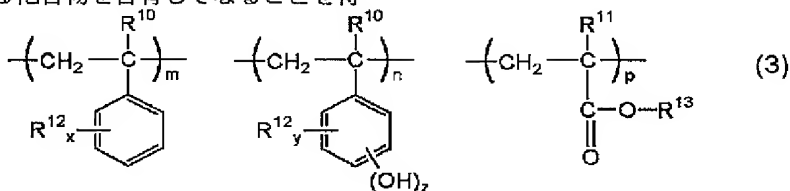
【化8】



(式中、Zは上記式(1) - a ~ (1) - cから選ばれる官能基を示し、同一又は異なった官能基であってもよく、kは2以上6以下の正の整数を示す。Xは、炭素数2~20のk価の有機基を示す。)

【0027】請求項3：分子内に上記一般式（2）で示される官能基を2つ以上含有する化合物をレジスト全系に対し0.1～5質量%含有してなる請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0028】請求項4：(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂として酸不安定基を有した高分子化合物、(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物、(E)請求項1、2又は3記載の分子内に式(1)－a～(1)－cで示される官能基を2つ以上有する化合物を含有してなることを特



(式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基又はシアノ基を示す。また、 R^{12} は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 x は 0 又は 5 以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。また、 m 、 p は 0 又は正数、 n は正数であり、 $0 \leq m/(m+n+p) \leq 0.8$ 、 $0 < n/(m+n+p) \leq 1$ 、 $0 \leq p/(m+n+p) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【0030】請求項6：(B)成分のベース樹脂として、下記一般式(4)で示され、上記式(3)の繰り返し

徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0029】請求項5：(B)成分のベース樹脂として、下記一般式(3)で示される繰返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を含有してなる請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化9】

し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の 1 部の水素原子が 1 種又は 2 種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の 1 部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間で C—O—C 基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式 (3) のフェノール性水酸基の水素原子全体の 0 モル%を超え 80 モル%以下の割合である、重量平均分子量 1,000~500,000 の高分子化合物を含有してなる請求項 5 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を用いたコンタクトホール形成方法。

【化10】



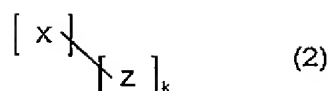
30

【化 1 1】



【0037】

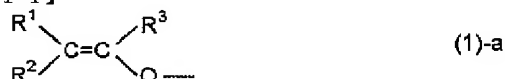
【化13】



【0038】式中、Zは上記式(1)－a～(1)－cから選ばれる官能基を示し、同一又は異なった官能基であってもよく、kは2以上6以下の正の整数を示す。Xは、炭素数2～20のk価の有機基を示す。

【0039】ここで、一般式(1)－a

【化14】



で示されるアルケニルオキシ基の例としては、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、下記式で示される基が挙げられる。

【0040】

【化15】

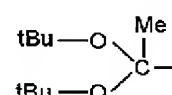
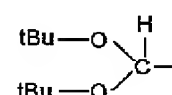
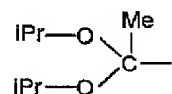
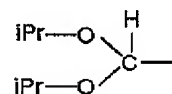
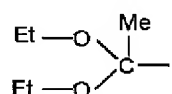
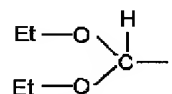
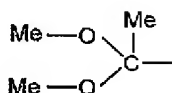
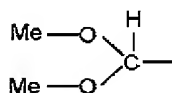


【0041】なお、ビニルオキシ基は、構造中に2つ以上のアルコールを有する化合物のアルコールにアセチレンを付加反応することによって容易に得ることができる。一方、プロペニルオキシ基は、構造中に2つ以上のアルコールを有する化合物のアルコールにアリルハライドを反応させた後、得られたアリルオキシ基を塩基性条件下、転移異性化することによって、容易に得ることができる。

【0042】一般式(1)－bで示されるアセタール基の例としては、下記のものが挙げられる。

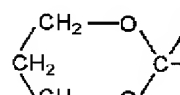
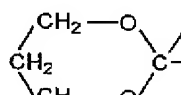
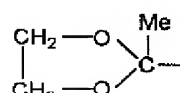
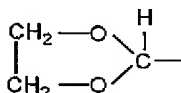
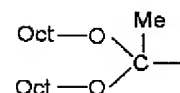
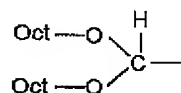
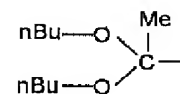
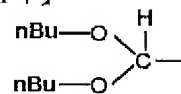
【0043】

【化16】



【0044】

【化17】



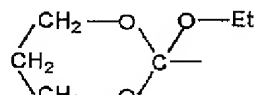
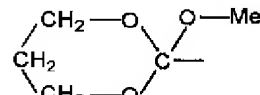
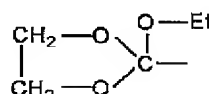
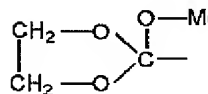
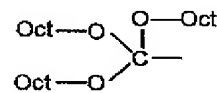
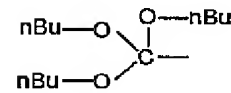
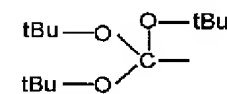
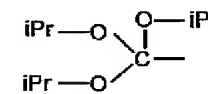
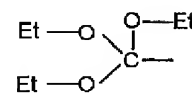
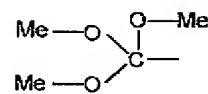
(式中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基、nBuはn-ブチル基、tBuはt-ブチル基、Octはオクチル基をそれぞれ表す。)

【0045】上記のアセタール基は、構造中に2つ以上のアルデヒド基もしくはケトン基を有する化合物のアルデヒド基もしくはケトン基に、酸性条件下、アルコールと反応を行うことによって容易に得ることができる。

【0046】一般式(1)－cで示されるオルトエステル基の例としては、下記のものが挙げられる。

【0047】

【化18】



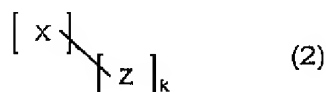
(式中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基、nBuはn-ブチル基、tBuはt-ブチル基、Octはオクチル基をそれぞれ表す。)

【0048】上記のオルトエステル基は、構造中に2つ以上のカルボン酸エステル基を有する化合物のカルボン酸エステル基に、酸性条件下、アルコールと反応を行うことによって容易に得ることができる。

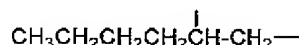
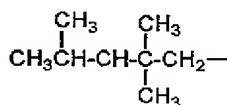
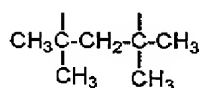
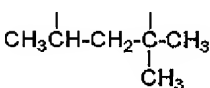
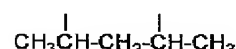
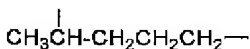
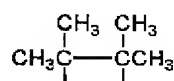
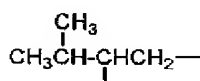
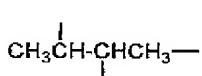
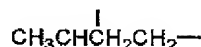
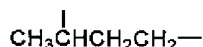
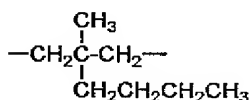
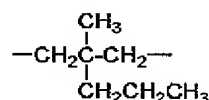
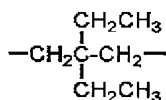
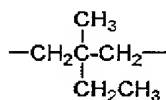
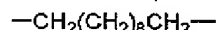
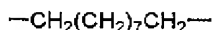
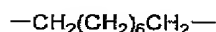
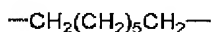
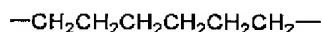
【0049】上記一般式(1)で示される官能基を有する化合物の構造は、上述したように、下記一般式(2)で表すことができる。

【0050】

【化19】



【0051】式中、Xは、炭素数2~20のk価の有機基を示す。kは官能基数を表し、2以上6以下の正の整

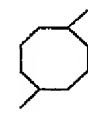
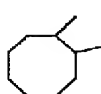
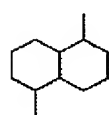
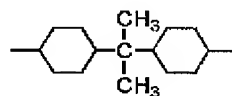
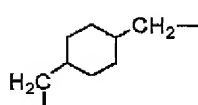
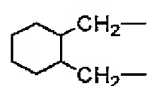
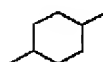
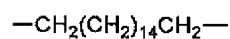
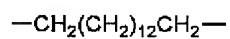
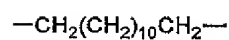
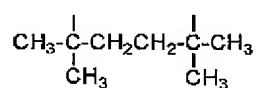
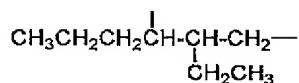
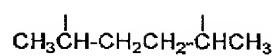


【化21】

【0054】

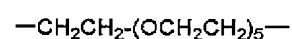
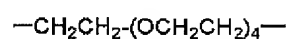
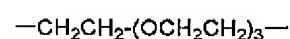
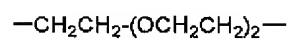
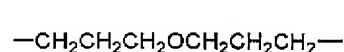
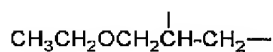
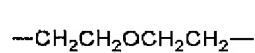
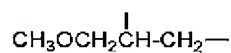
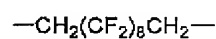
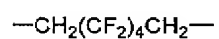
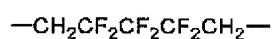
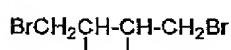
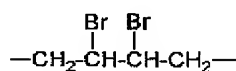
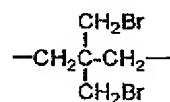
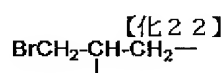
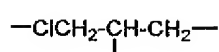
21

22



20

【0055】

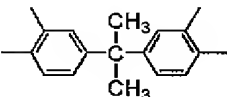
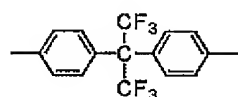
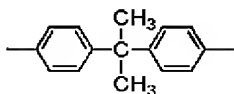
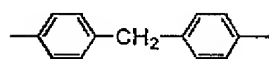
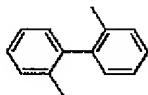
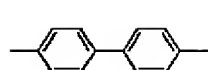


【0056】

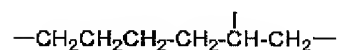
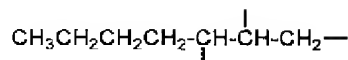
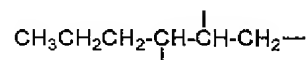
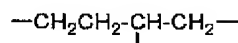
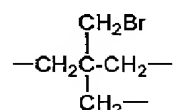
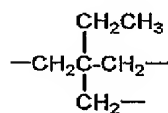
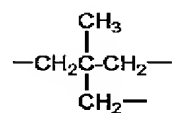
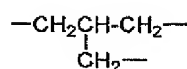
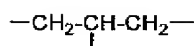
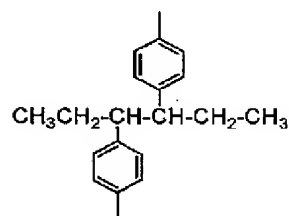
【化23】

23

24



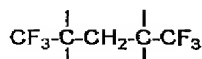
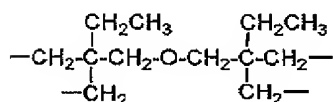
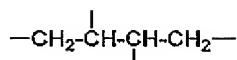
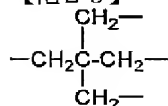
10



【0059】官能基がアルケニルオキシ基の場合で、4官能のものとしては、下記のものが挙げられる。

【0060】

【化25】



【0061】更に官能基がアルケニルオキシ基の場合で、6官能のものとしては、下記のものを例示することができる。

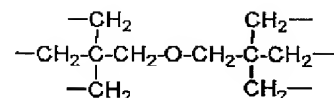
【0057】更に官能基がアルケニルオキシ基の場合で、3官能のものとしては、下記のものが例示される。

【0058】

【化24】

【0062】

【化26】



40

【0063】上述したように、ビニルオキシ基は、構造中に2つ以上のアルコールを有する化合物のアルコールへアセチレンを付加反応することによって容易に得ることができ、また、プロペニルオキシ基は、構造中に2つ以上のアルコールを有する化合物のアルコールへアリルハライドを反応させた後、得られたアリルオキシ基を塩基性条件下、転移異性化することによって、容易に得ることができるが、3官能以上の場合、全てのアルコール基を反応させてもよいし、2つ以上のアルコールを反応

50

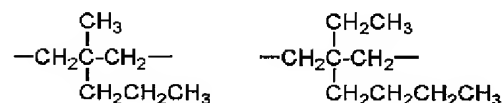
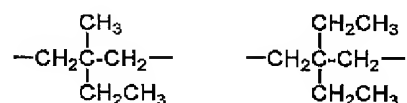
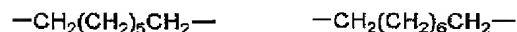
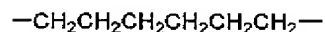
させ、構造中にアルコール基が残存しても、熱架橋反応が生じることから、効果的に働く。

【0064】4官能以上の場合、上述の多価アルコールは、次の化合物も挙げることができ、上述のようにアセチレンやアリルハライドと反応することにより、アルケニルオキシ基を2つ以上有した化合物を得ることができる。即ち、多価アルコールとして、トレイオール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、イデトール、ズルシッド、フコース、リボース、アラビノース、キシロース、ソルボース、マンノース、ガラクトース、グルコースなどの多価アルコール、もしくはこれら異性体を含めて挙げることができる。これら、多価アルコール化合物のアルコール基が全てアルケニルオキシ基に置換されていてもよく、もしくは、2つ以上のアルコールがアルケニルオキシ基に置換されていてもよい。また、1部のアルコールが他の基に置換されていてもよい。

【0065】官能基がアセタール基の場合、Xの構造を例示すると、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、及び下記のもの为例示することができる。

【0066】

【化27】



【0067】上述したように、上記のアセタール基は、構造中に2つ以上のアルデヒド基もしくはケトン基を有する化合物のアルデヒド基もしくはケトン基に、酸性条件下、アルコールと反応を行うことによって容易に得ることができるので、下記のアルデヒド基、ケトン基を反応させてアセタール基を2つ以上含有した化合物を合成し、用いてもよい。

【0068】

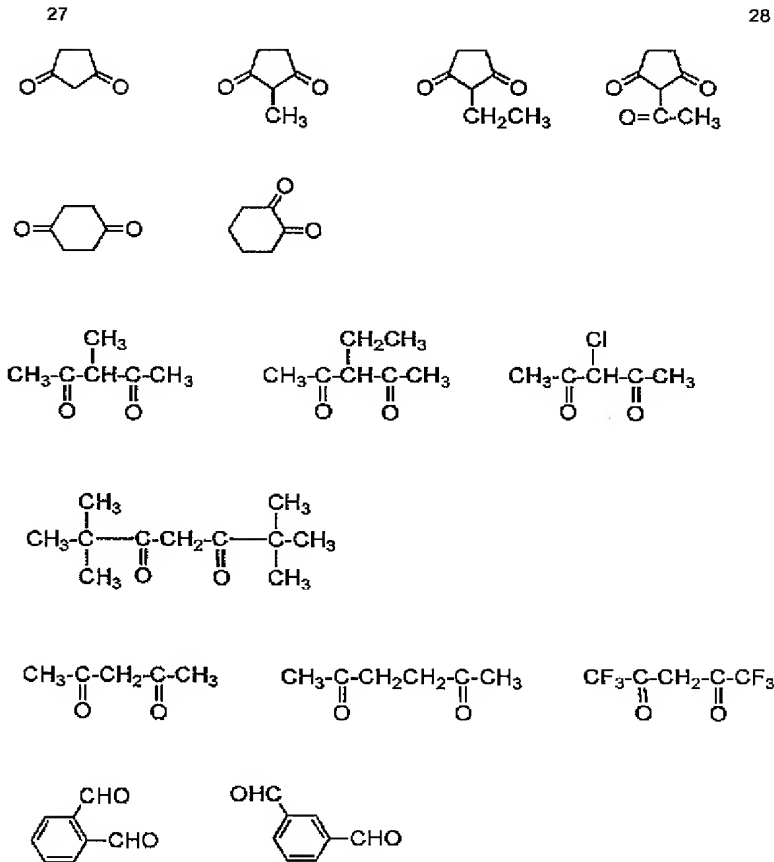
【化28】

10

20

30

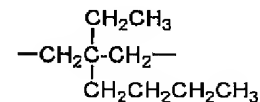
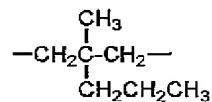
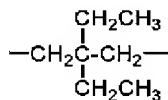
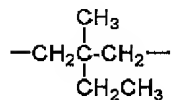
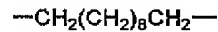
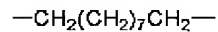
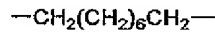
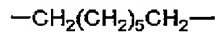
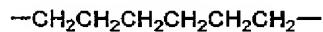
40



【0069】官能基がオルトエステル基の場合、Xの構造を例示すると、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、及び下記のものを挙げることができる。

【0070】

【化29】



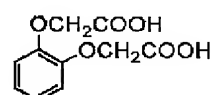
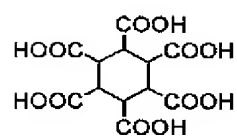
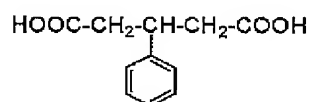
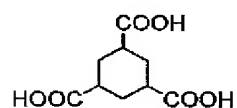
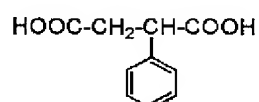
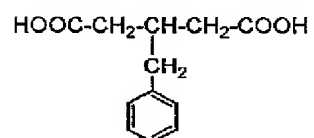
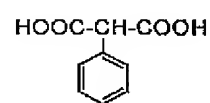
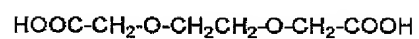
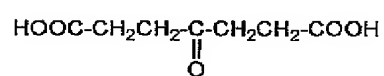
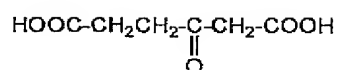
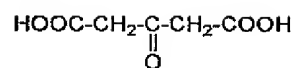
【0071】また、上述したように、上記のオルトエステル基は、構造中に2つ以上のカルボン酸エステル基を有する化合物のカルボン酸エステル基に、酸性条件下、アルコールと反応を行うことによって容易に得ることができるので、下記のカルボン酸のエステル誘導体とアルコールを反応させてオルトエステル基を2つ以上含有した化合物を合成し、用いてもよい。

【0072】

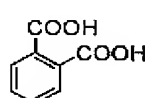
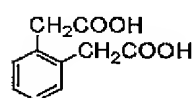
【化30】

29

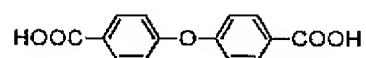
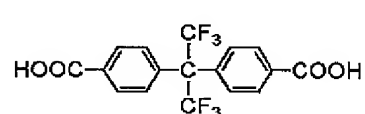
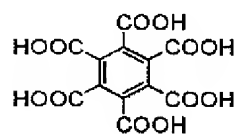
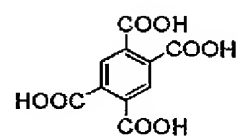
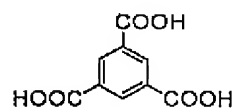
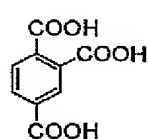
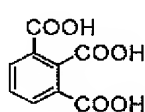
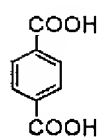
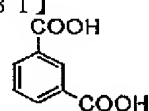
30



【0073】

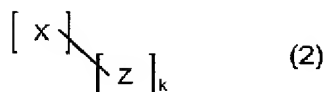


【化31】



【0074】ここで、一般式(2)

【化32】



において、kの数が多い場合、サーマルフローの加熱処理において、もしくは、レジスト材料を塗布した際に行うベークにおいてすら、熱架橋反応が著しく生じるため、レジストパターンにスカム（不溶物）を発生する可能性がある。また、kで表される数が少ない場合、サーマルフロー時に熱架橋が期待ほど生じないため、フローレートの値は小さくならない。従って、k、即ち式

(2)の官能基数は、2以上6以下が好ましく、特に3以上4以下が好ましい。

【0075】また、アリール型の炭化水素構造は、ベンゼン環もしくは不飽和環状構造を有するが故に、化学増幅ポジ型レジスト材料に使用する遠紫外線など、例えばKrFエキシマレーザを吸収するため、レジストの透過率を低下させるおそれがある。レジストの透過率が低下した場合、形成したコンタクトホールのパターン形状が悪くなる場合がある。従って、Xで表される構造は、アリール型の炭化水素より、飽和炭化水素がより好ましい。Zは、上記一般式(1)で示される官能基を表すが、同一であってもよく、異種混合であってもよい。

【0076】上記一般式(1)で表される官能基を2つ以上含有してなる化合物の化学増幅ポジ型レジスト材料への添加量は、レジスト全系に対して0.1～5%（質量%、以下同じ）が好ましい。これより少ない場合、サーマルフローのレートをコントロールすることは困難となる場合がある。また、多い場合、異常な熱架橋が原因と考えられるスカムが発生するおそれがある。また、添加量が多すぎた場合、レジストの感度が悪くなるおそれも生じる。そのため0.1～5%が好ましく、更に0.5～2%が好ましい。

【0077】更に、上記一般式(1)で示される官能基を有する化合物は、化学増幅ポジ型レジスト材料に添加して用いられるが、この化合物の沸点が低い場合、レジストを基板上に塗布した後、露光を施すが、露光までレジストを塗布した基板が引き置かれると、レジスト膜中に残存した本発明の添加した化合物が蒸散し、コンタクトホール形成の感度、コンタクトホールサイズが変動する問題が生じる場合がある。この問題は、一般的にポストコーティングディレイ（Post Coating Delay）とよばれ、デバイス生産において回避しなければならないものである。このため、添加する化合物の沸点は、引き置き中に蒸散しないよう高い方が好ましい。特に好ましいものは、沸点が大気圧下、200℃を超えるものである。

【0078】上記一般式(1)で示される官能基を2つ以上含有した化合物を添加する、コンタクトホールを形成する化学増幅ポジ型レジスト材料は、この化合物に加え、(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂として酸不安定

基を有した高分子化合物、(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物を含むものが挙げられる。

【0079】(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。有機溶剤の使用量は、ベース樹脂（上記(B)成分100部（質量部、以下同様）に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

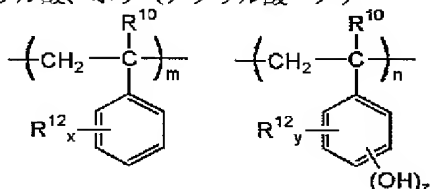
【0080】ここで、(B)成分のベース樹脂として、酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂が相応しく、特に制限されないが、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部或いは全部をC-O-C結合で表される酸に不安定な保護基で保護したものが好ましい。

【0081】上記のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-2-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、メタクリル酸、アクリル酸のホモ或いはコポリマーや、これらのポリマーの末端にカルボン酸誘導体、ジフェニルエチレン等を導入したコポリマーが挙げられる。

【0082】更にアルカリ現像液への溶解性を極端に低下させないような割合で、上記のユニットの他に、スチレン、α-メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレンの水素添加物、

無水マレイン酸、マレイミド等のアルカリ溶解性部位をもたないユニットを導入したコポリマーでもよい。ここで、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの置換基としては、酸により分解が起こらないものであればいずれのものでもよい。具体的には、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基等の芳香族基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】例としてはポリp-ヒドロキシスチレン、ポリm-ヒドロキシスチレン、ポリ4-ヒドロキシ-2-メチルスチレン、ポリ4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、ポリα-メチルp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-α-メチルp-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-α-メチルスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸-メチ



【0087】式中、R¹⁰は水素原子又はメチル基を示し、R¹¹は水素原子、メチル基、フェニル基又はシアノ基のいずれでもよい。また、R¹²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹³は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。xは0又は5以下の正の整数、y、zは正の整数であり、y+z≤5を満足する整数である。また、m、pは0又は正数、nは正数であり、0≤m/(m+n+p)≤0.8、0<n/(m+n+p)≤1、0≤p/(m+n+p)≤0.8を満足する正数である。

【0088】分子量は重量平均分子量で1,000～500,000が好ましく、特に3,000～100,000が好ましい。1,000未満ではポリマーとしての能力に劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、500,000を超えると分子量が大きすぎるた

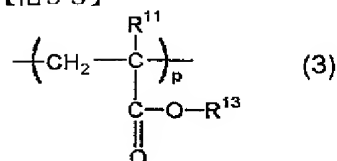
ルアクリレート)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド)コポリマー等が挙げられるが、これらの組合わせに限定されるものではない。

【0084】好ましくは、ポリp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマーが挙げられる。

【0085】特に、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。即ち、ベース樹脂としては、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物において、フェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、及び/又は残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物が好ましい。

【0086】

【化33】



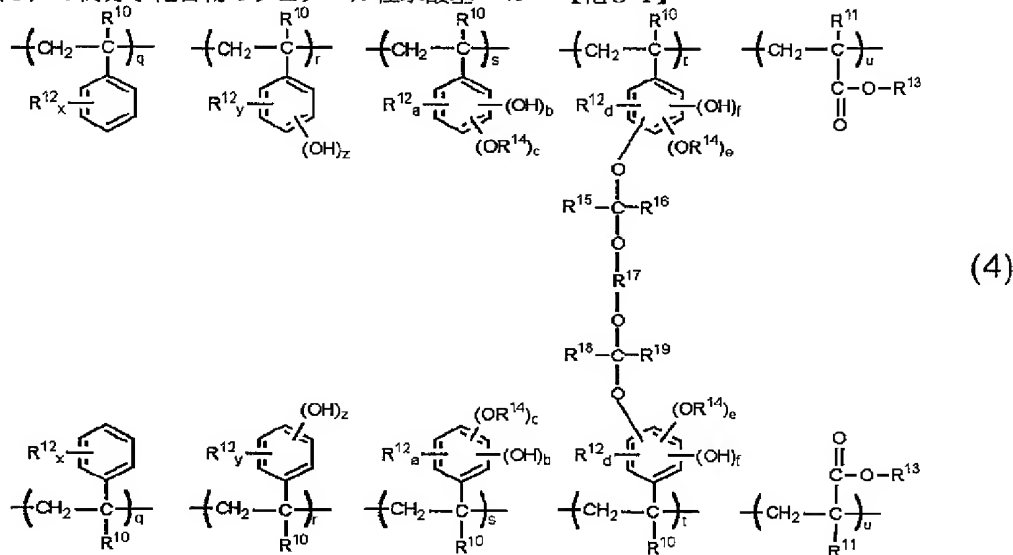
め、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる場合がある。また、分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。

【0089】製造方法は特に限定されないが、ポリp-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで分散性の低い(狭分散性の)ポリマーを合成することができる。

【0090】更に(B)成分のベース樹脂として、上記式(3)の繰り返し単位を有する高分子化合物(p-ヒドロキシスチレン及び/又はα-メチルp-ヒドロキシスチレンと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を含むコポリマー)において、フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換されたもの、かつアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを含むコポリマーであり、アクリ

ル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルが酸不安定基で保護されたエステルで、高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均0モル%を超え50モル%以下の割合で含有されており、(B)成分の樹脂全体に対し酸不安定基が平均0モル%を超え80モル%以下の割合で含有されている高分子化合物が好ましい。

【0091】このような高分子化合物として、下記一般式(4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物、即ち式(3)の高分子化合物のフェノール性水酸基



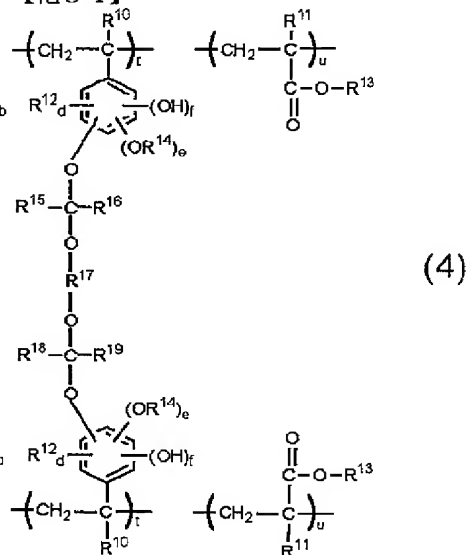
【0093】式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基、又はシアノ基のいずれでもよい。また、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{14} は1種もしくは2種以上の酸不安定基を示す。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} は各々独立して水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{17} は2価以上の炭素数1～10の酸素原子を含んでもよい炭化水素基、例えば直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキレンエーテル基、フェニレン基等のアリーレン基を示す。なお、各単位はそれぞれ1種で構成されていても、2種以上で構成されていてもよい。

【0094】 x は0又は5以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。 a 、 b 、 c は正の整数、 c は0になることがなく、 $a+b+c \leq 5$ を満足する整数である。 e 、 d 、 f は0又は正の整数であり、 $e+d+f \leq 4$ を満足する整数である。また、 q 、 t 、 u は0又は正数、 r 、 s は正数を示し、 $0 \leq q/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < s/(q$

の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、及び／又は残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を挙げることができる。

【0092】

【化34】



$+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq t/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r+s+t)/(q+r+s+t+u) \leq 1$ 、 $0 < r/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ を満足する正数である。

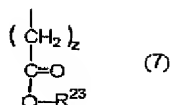
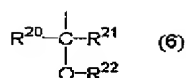
【0095】なお、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。

【0096】ここで、 R^{14} の酸不安定基としてアルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基の一部をC—O—C結合で表される酸に不安定な置換基で保護する場合、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式(6)～(9)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

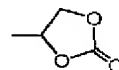
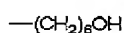
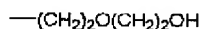
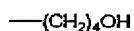
【0097】

【化35】

37



【0098】式中、 R^{20} 、 R^{21} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{22} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価

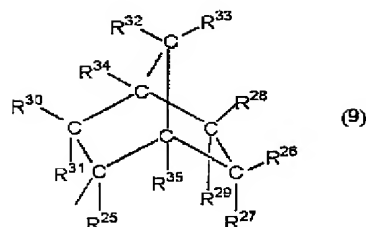
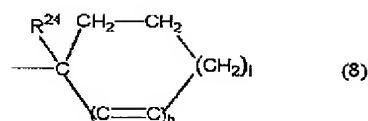


【0100】 R^{20} と R^{21} 、 R^{20} と R^{22} 、 R^{21} と R^{22} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0101】 R^{23} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(6)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサ-4-イル基等が挙げられる。 z は0～6の整数である。

【0102】 R^{24} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていて

38



の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

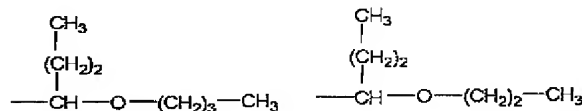
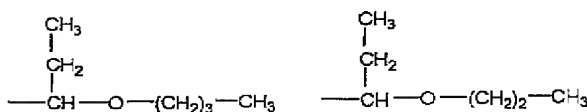
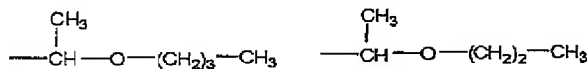
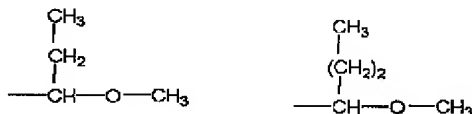
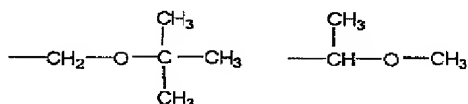
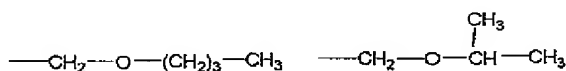
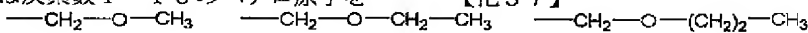
【0099】

【化36】

もよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。 h は0又は1、 i は0、1、2、3のいずれかであり、 $2h+i=2$ 又は3を満足する数である。

【0103】 R^{25} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてよいアリール基を示し、具体的には R^{24} と同様のものが例示できる。 $\text{R}^{26} \sim \text{R}^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、

シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。R²⁶ ~ R³⁵ は互いに環を形成していてもよく（例えば、R²⁶ と R²⁷、R²⁶ と R²⁸、R²⁷ と R²⁹、R²⁸ と R²⁹、R³⁰ と R³¹、R³² と R³³ 等）、その場合には炭素数 1 ~ 15 のヘテロ原子を



【0106】上記式（6）で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0107】上記式（7）の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブ

含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、R²⁶ ~ R³⁵ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、R²⁶ と R²⁸、R²⁸ と R³⁴、R³² と R³⁴ 等）。

【0104】上記式（6）で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

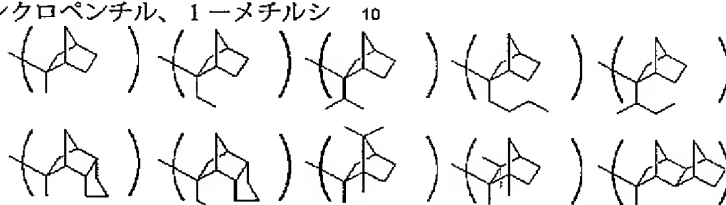
【0105】

【化37】

トキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル

ー2ーシクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1ーエトキシエトキシカルボニルメチル基、2ーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2ーテトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0108】上記式(8)の酸不安定基としては、具体的には1ーメチルシクロペンチル、1ーエチルシクロペンチル、1ー*n*ープロピルシクロペンチル、1ーイソプロピルシクロペンチル、1ー*n*ーブチルシクロペンチル、1ー*sec*ーブチルシクロペンチル、1ーメチルシ



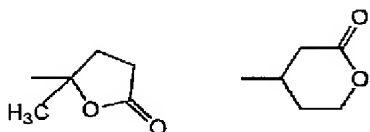
【0111】炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基としては、*tert*ーブチル基、*tert*ーアミル基、3ーエチルー3ーペンチル基、ジメチルペンチル基などが挙げられる。

【0112】各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*ーブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0113】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3ーオキソシクロヘキシル基、下記式で示される基などが挙げられる。

【0114】

【化39】



【0115】本発明で使用する(B)成分の樹脂は、上記フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の水素原子が式(3)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え

クロヘキシル、1ーエチルシクロヘキシル、3ーメチルー1ーシクロペンテンー3ーイル、3ーエチルー1ーシクロペンテンー3ーイル、3ーメチルー1ーシクロヘキセンー3ーイル、3ーエチルー1ーシクロヘキセンー3ーイル等が例示できる。

【0109】上記式(9)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

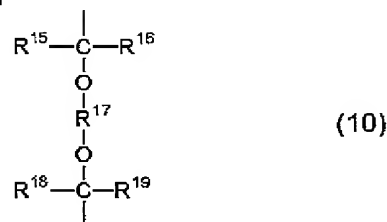
【0110】

【化38】

80モル%以下の割合で下記一般式(10)で示されるCーOーC基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されている高分子化合物とすることもできる。

【0116】

【化40】



【0117】 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} は各々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^{12} と同様なものを例示することができる。 R^{17} は2価以上の炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルキルエーテル基、シクロヘキシル基、アリール基を示す。

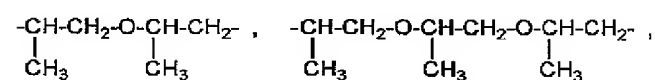
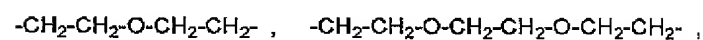
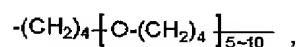
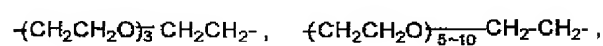
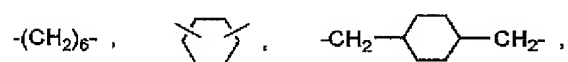
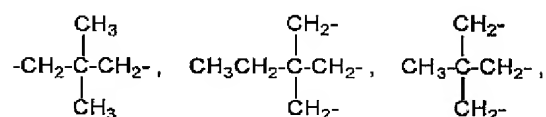
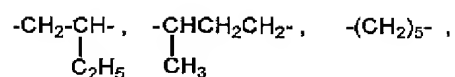
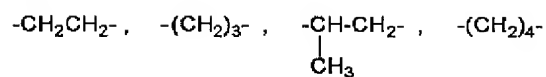
【0118】上記式(10)の中の R^{17} の具体的な例として、下記のものを挙げることができる。

【0119】

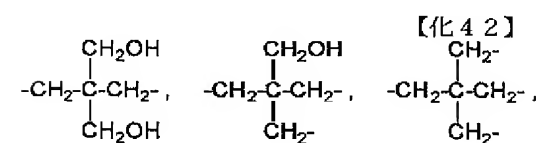
【化41】

43

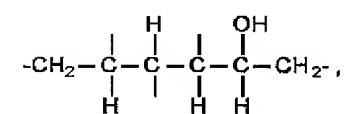
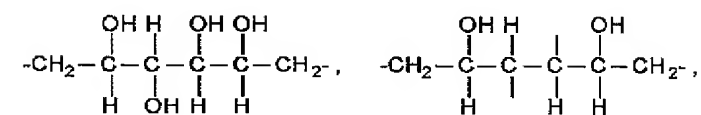
44



【0120】



【化42】

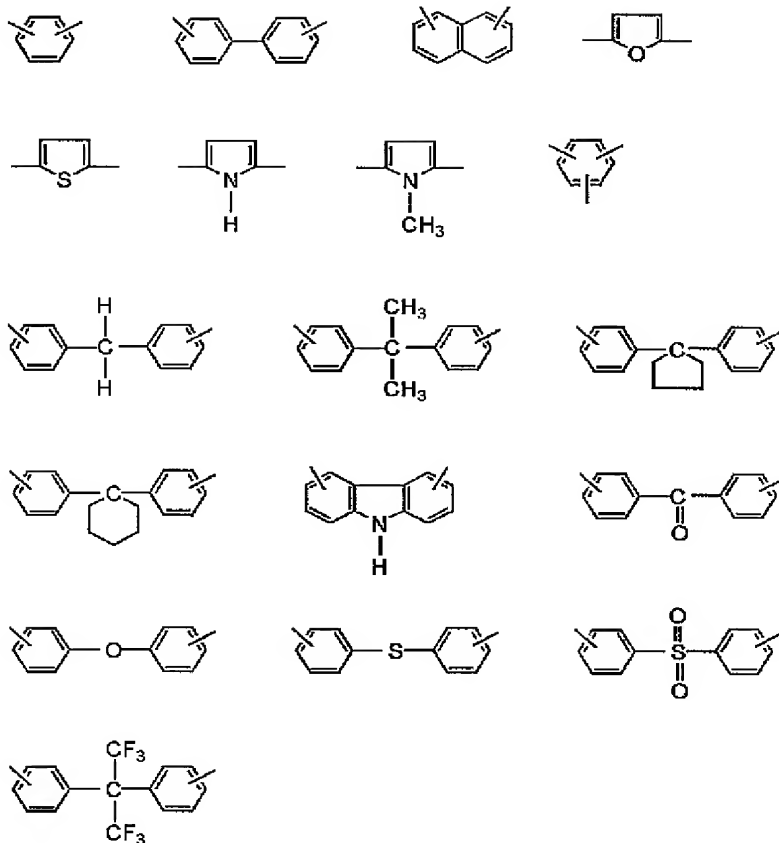


【0121】

【化43】

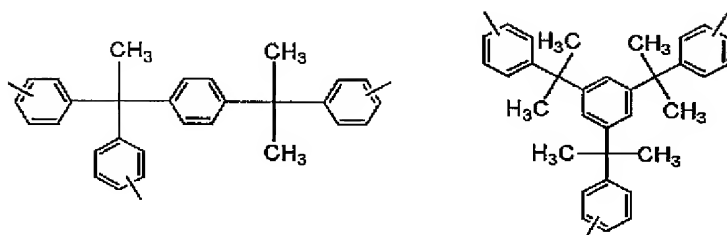
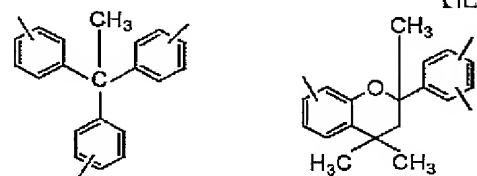
45

46



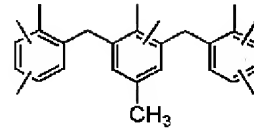
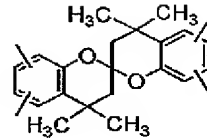
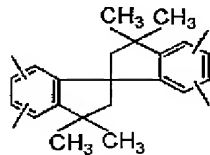
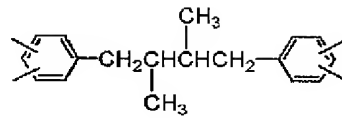
【0122】

【化44】



【0123】

【化45】



【0124】これら、分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基は、フェノール性水酸基とアルケニルエーテルやハロゲン化アルキルエーテルとの反応で容易に得ることができる。

【0125】本発明のレジスト材料中のベース樹脂が酸に不安定な置換基で架橋されている場合、その高分子化合物はフェノール性水酸基とアルケニルエーテルもしくはハロゲン化アルキルエーテルとの反応で得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されているものであるが、この場合、上述したように、酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え80モル%以下、特に2～50モル%であることが好ましい。

【0126】なお、C—O—C基を有する架橋基の割合は、平均0モル%を超え、50モル%以下、特に0.2～20モル%が好ましい。0モル%になると、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。一方、50モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性が悪くなったり、アルカリ現像の際に膜厚の変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0127】また、酸不安定基の場合は、平均0モル%を超え、80モル%以下、特に10～50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、アルカリに対して溶解性が悪くなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0128】C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基は上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状のコントロールを任意に行うことができる。C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン制御、パターン形状などのレジスト材料の特性に関わるものである。

【0129】本発明で使用するレジスト材料において、(B)成分の樹脂で特に好ましい酸不安定基としては、

1-エトキシシクロペンチル基、1-エトキシシクロヘキシルカルボニルメチル基、tert-アミル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、tert-ブチル基、1-エチルシクロヘキシル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、更に式(10)においてR¹⁵、R¹⁸がメチル基、R¹⁶、R¹⁹が水素原子、R¹⁷がエチレン、1,4-ブチレン、1,4-シクロヘキシレンで示される置換基が挙げられる。

【0130】これら置換基は同一ポリマー内に単独でも2種以上存在していてもよい。また、違う種類の置換基を有するポリマーのブレンドでもよい。

【0131】2種以上の置換基の好ましい組み合わせは、アセタールとアセタールの同一の組み合わせ、アセタールとtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組み合わせ、架橋系の酸不安定基とアセタールの組み合わせ、架橋系の酸不安定基とtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組み合わせ等が挙げられる。

【0132】これら置換基のポリマー中のフェノール及びカルボキシル基に対する置換率は任意であるが、レジスト組成物として基板上に塗布したときの未露光部の溶解速度が0.01～1.0Å/秒(オングストローム/秒)とすることが望ましい(2.38%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)現像液を用いる場合)。

【0133】カルボキシル基の割合が多いポリマーを用いた場合にはアルカリ溶解速度を下げるため置換率を高くする、或いは後述する非酸分解性の置換基を導入することが必要である。

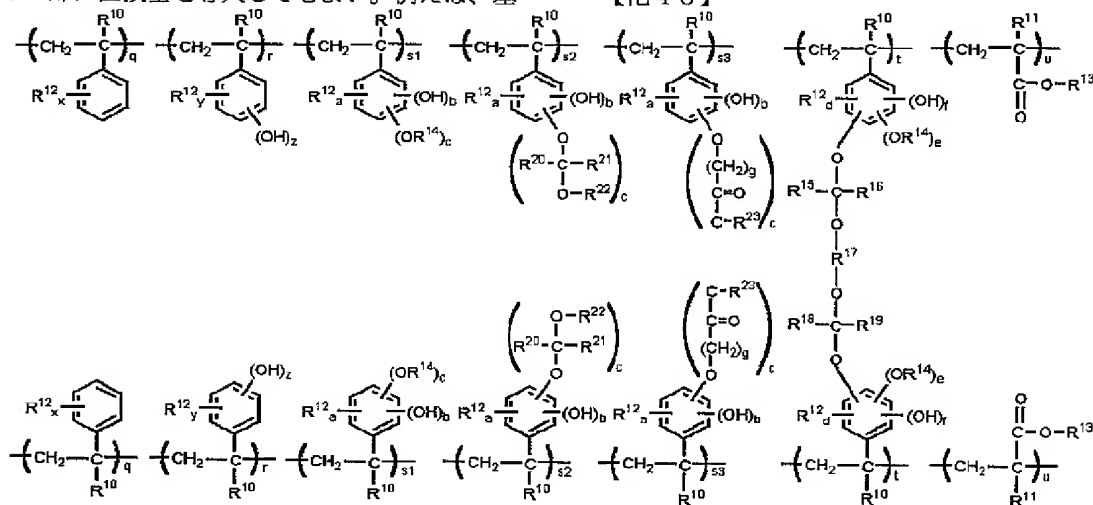
【0134】分子内及び／又は分子間架橋の酸不安定基を導入する際には架橋による置換率を20モル%以下、好ましくは10モル%以下にすることが好ましい。置換率が高すぎる場合には架橋による高分子量化で溶解性、安定性、解像性に劣る場合がある。更に好ましくは10モル%以下の置換率で、他の非架橋性の酸不安定基を架橋ポリマーに導入して溶解速度を上記範囲に調整することが好ましい。

【0135】ポリp-ヒドロキシスチレンを用いる場合には、tert-ブトキシカルボニル基のような溶解阻止性の強い置換基とアセタール系のような溶解阻止性の弱い置換基では最適な置換基率は異なるが、総置換率を10～40モル%、好ましくは20～30モル%とすることが好ましい。

【0136】これらの酸不安定基を導入したポリマーの好ましい分子量は重量平均分子量で1,000～50,000が好ましく、1,000未満ではポリマーとしての能力として劣り耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、500,000より大きいと分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。

【0137】非架橋系の酸不安定基を用いた場合には分散度が3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。架橋系の酸不安定基を用いる場合には原料のアルカリ可溶性樹脂の分散度が1.5以下であることが好ましく、架橋系の酸不安定基による保護化の後でも分散度が3以下であることが好ましい。分散度が3より高い場合には溶解性、塗布性、保存安定性、解像性に劣る場合が多い。

【0138】また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシ基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基



(5)

【0141】式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、x、y、z、a、b、c、d、e、fは、上記と同様な意味を示す。R²¹、R²²は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R²³は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R²¹とR²²、R²¹とR²³、R²²とR²³とは環を形成してもよく、環を形成する場合は、R²¹、R²²、R²³はそれぞれ炭素数1～

板との密着性を向上するための置換基や、アルカリ現像液への溶解性を調整する非酸分解性基、エッチング耐性向上のための置換基が挙げられ、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキソラニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0139】更に具体的には、(B)成分のベース樹脂として、下記一般式(5)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物、即ち式(3)の高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、及び/又は残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～50,000の高分子化合物が好ましい。

【0140】

【化46】

8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R²⁴は炭素数4～20の三級アルキル基を示す。gは0又は1～6の正の整数である。また、q、s1、s2、s3、t、uは0又は正数、rは正数を示し、0 ≤ q / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) ≤ 0.8、0 ≤ s1 / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) ≤ 0.8、0 ≤ s2 / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) ≤ 0.8、0 ≤ s3 / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u)

≤ 0.8 、 $0 < (s1 + s2 + s3) / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq t / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r + s1 + s2 + s3 + t) / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) \leq 1$ 、 $0 < r / (q + r + s1 + s2 + s3 + t + u) \leq 0.8$ を満足する正数である。

【0142】(C)成分の酸発生剤としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-iso-プロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシ

クロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イールトリフレート、フタルイミド-イールトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イールトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イールトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イール-n-ブチルスルホネート等のイミド-イールスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(iso-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体等が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0143】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.5~1.5部、より好ましくは1~8部である。0.5部より少ないと感度が悪い場合があり、1.5部より多いとアルカリ溶解速度が低下することによってレジスト材料の解像性が低下する場合があり、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下する場合がある。

【0144】(D)成分の塩基性化合物の例として、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化

合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0145】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*iso*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*iso*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*iso*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*iso*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*, *N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*iso*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*iso*-ブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0146】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族、複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、*N*, *N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メ

チルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジニピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0147】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物として、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、トリエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*,

N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。特にトリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルピロリドン、ピリジン、キノリン、ニコチン酸、トリエタノールアミン、ピペリジンエタノール、N, N-ジメチルアセトアミド、サクシンイミド等が好ましい。

【0148】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量はベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部を混合したものが好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0149】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0150】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フ

ロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0151】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使用してコンタクトホールパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.5~2.0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリベークする。次いで目的のコンタクトホールパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200 mJ/cm^2 程度、好ましくは10~100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサライド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。

【0152】続いて、形成したコンタクトホールをホットプレート上にて加熱処理することによってサーマルフローを施す。フローの加熱温度は100~200℃が好ましく、ホットプレートの精度などを考慮するならば、特に100~150℃が好ましい。加熱処理の時間は、60~120秒が好ましい。

【0153】露光、現像によって形成されたコンタクトホールサイズは、0.20~0.30 μm であるが、サーマルフローを行うことによって、コンタクトホールサイズは縮小し、0.10~0.15 μm といった超微小コンタクトホールパターンの形成が可能になる。

【0154】なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0155】

【発明の効果】本発明は、化学増幅ポジ型レジスト材料を用いてコンタクトホールパターンを形成するに当たり、コンタクトホールパターンを加熱処理するサーマルフローと呼ばれるコンタクトホールサイズを更に微細化する工程において、化学増幅ポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物と架橋することのできる官能基を分子内に2つ以上有した化合物を添加することによって、加熱微細化を容易に制御し、適応性に富んだプロセスを提供すると共に、パターンプロファイルに優れることが

ら、特に超LSI製造用の微細コンタクトホールパターン形成を可能にする。

【0156】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0157】【実施例、比較例】まず、表1、表2に示すレジスト材料を調製した。表1に挙げるレジスト材料成分は次の通りである。

ポリマーA；ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を1-エトキシエチル基で30モル%置換した、重量平均分子量12,000の重合体。

ポリマーB；ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を1-エトキシエチル基で15モル%置換し、tert-ブトキシカルボニル基で15モル%置換した、重量平均分子量12,000の重合体。

ポリマーC；ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を1-エトキシプロピル基で30モル%置換した、重量平均分子量13,000の重合体。

ポリマーD；ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を1-エトキシプロピル基で26モル%置換し、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基で10モル%置換した、重量平均分子量13,000の重合体。

ポリマーE；ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を1-エトキシプロピル基で25モル%置換し、1,4-ブタンジオールジビニルエーテルで5モル%架橋した、重量平均分子量14,000の重合体。

ポリマーF；p-ヒドロキシスチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比（モル比）が70：30である、重量平均分子量11,000の重合体。

ポリマーG；p-ヒドロキシスチレンと1-エトキシシクロペンチルメタクリレートとp-tert-ブトキシスチレンのコポリマーで、その組成比（モル比）が60：30：10である、重量平均分子量12,000の重合体。

ポリマーH；p-ヒドロキシスチレンとp-(1-エチルオキシエチルオキシ)スチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比（モル比）が60：30：10である、重量平均分子量13,000の重合体。

ポリマーI；p-ヒドロキシスチレンとp-(1-エチルオキシエチルオキシ)スチレンとtert-ブチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比（モル比）が60：30：10である、重量平均分子量14,000の重合体。

ポリマーJ；p-ヒドロキシスチレンとp-(1-エチルオキシエチルオキシ)スチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比（モル比）が60：30：10、更にフェノール性水酸基を1,4-ブタンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量13,000の重合体。

酸発生剤①；p-トルエンスルホン酸（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム

酸発生剤②；10-カンファースルホン酸（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム

酸発生剤③；ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン

酸発生剤④；ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン

酸発生剤⑤；ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン

塩基性化合物I；トリn-ブチルアミン

塩基性化合物II；トリエタノールアミン

界面活性剤α；FC-430（住友スリーエム（株）製）

溶剤①；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤②；乳酸エチル

【0158】

【表1】

59

60

組成(質量部)	組成①	組成②	組成③	組成④	組成⑤	組成⑥	組成⑦	組成⑧	組成⑨
ボリマーA	80	80	80	-	40	-	40	-	-
ボリマーB	-	-	-	80	40	-	-	-	-
ボリマーC	-	-	-	-	-	80	40	40	-
ボリマーD	-	-	-	-	-	-	-	40	80
ボリマーE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーG	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーH	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーI	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーJ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸発生剤①	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-
酸発生剤②	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-
酸発生剤③	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
酸発生剤④	-	2.0	1.0	2.0	2.0	-	-	-	1.0
酸発生剤⑤	-	-	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0
塩基性化合物Ⅰ	-	-	-	0.20	0.20	-	-	0.20	-
塩基性化合物Ⅱ	0.20	0.20	0.20	-	-	0.20	0.20	-	0.20
界面活性剤α	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
溶剤①	800	300	300	300	300	300	300	300	430
溶剤②	130	130	130	130	130	130	130	130	-

【0159】

【表2】

組成(質量部)	組成⑩	組成⑪	組成⑫	組成⑬	組成⑭	組成⑮	組成⑯	組成⑰	組成⑱
ボリマーA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーB	40	40	24	-	35	-	-	-	-
ボリマーC	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ボリマーE	40	40	56	-	35	-	-	-	-
ボリマーF	-	-	-	80	10	-	-	-	-
ボリマーG	-	-	-	-	-	80	-	-	-
ボリマーH	-	-	-	-	-	-	80	-	-
ボリマーI	-	-	-	-	-	-	-	80	-
ボリマーJ	-	-	-	-	-	-	-	-	80
酸発生剤①	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
酸発生剤②	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸発生剤③	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸発生剤④	2.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
酸発生剤⑤	-	2.0	2.0	-	0.6	-	-	-	-
塩基性化合物Ⅰ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩基性化合物Ⅱ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
界面活性剤α	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
溶剤①	300	430	430	300	300	300	300	300	300
溶剤②	130	-	-	130	130	130	130	130	130

【0160】次いで、調製したレジスト溶液に、本発明のサーマルフロープロセスにおいてフローレートを制御するために添加される化合物を、レジスト全系に対して

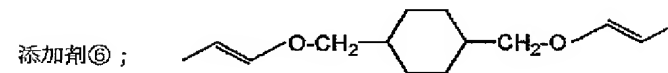
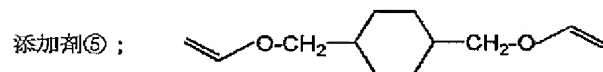
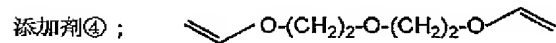
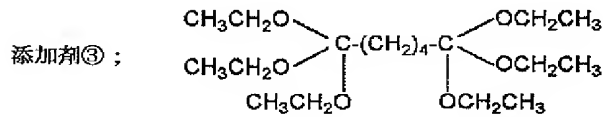
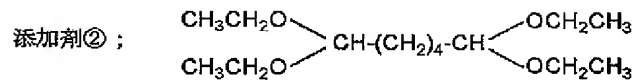
表3～表20に示す割合で添加した。

【0161】

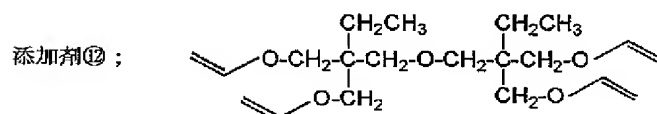
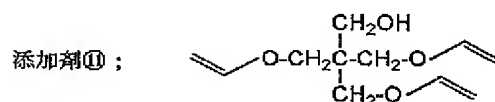
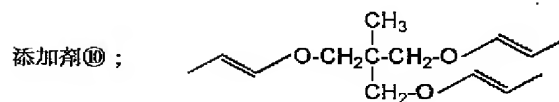
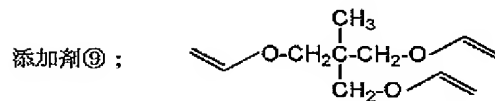
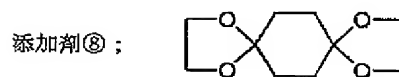
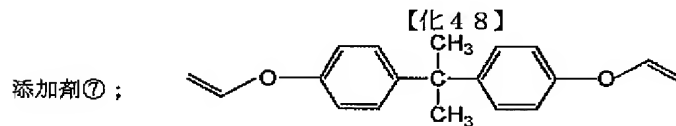
【化47】

61

62



【0162】



【0163】得られたレジスト材料を0.2 μmのテフロン製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウェハー上へスピンコーティングし、0.77 μmに塗布した。次いで、このシリコンウェハーを100

℃のホットプレートで90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR-S202A NA=0.6）にコンタクトホールパターンレチクルを装着して露光し、その後、110℃で90秒間ベーク（PEB: post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、コンタクトホールパターンが形成された。現像後、形成するコンタクトホールサイズは0.25μm、ピッチは1:2をターゲットとした。

【0164】この方法にて、十数枚のシリコンウェハ上にレジスト材料を塗布し、コンタクトホールパターンを形成した。その後、サーマルフロー、即ち、コンタクトホールの縮小を施すため、加熱処理を行った。加熱処理は、それぞれのウェハを2℃ずつ温度を変え、90秒間ホットプレート上で実施した。

【0165】加熱処理を施した後のコンタクトホールのサイズを走査型電子顕微鏡（Top Down SEM）を用いて測定した。各加熱処理温度を横軸にとり、加熱

例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
レジスト組成	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①
添加剤	化合物①	化合物①	化合物①	化合物②	化合物②	化合物②	化合物③	化合物③	化合物③	化合物④
添加量%	0.5	0.8	1.6	0.5	0.8	1.6	0.5	0.8	1.6	0.8

例	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1
レジスト組成	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①	組成①
添加剤	化合物⑤	化合物⑤	化合物⑤	化合物⑤	化合物⑤	化合物⑤	-
添加量%	0.8	1.6	0.5	0.8	1.6	0.8	0

【0168】

【表4】

例	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 2
レジスト組成	組成②	組成②	組成②	組成②
添加剤	化合物⑥	化合物⑥	化合物⑥	-
添加量%	0.8	0.8	0.8	0

30

【0169】

【表5】

例	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	比較例 3
レジスト組成	組成②	組成②	組成②	組成③	組成③	組成③	組成③	組成③	組成③	組成③
添加剤	化合物②	化合物③	化合物④	化合物④	化合物④	化合物④	化合物④	化合物④	化合物④	-
添加量%	0.8	0.8	0.5	0.8	1.6	1.6	0.5	0.8	1.6	0

【0170】

【表6】

例	実施例 30	比較例 4
レジスト組成	組成④	組成④
添加剤	化合物⑤	-
添加量%	1.6	0

40

【0171】

【表7】

例	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	比較例 5
レジスト組成	組成⑤	組成⑤	組成⑤	組成⑤	組成⑤	組成⑤	組成⑤	組成⑤
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物⑤	化合物⑦	化合物⑧	化合物⑧	-
添加量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0

【0172】

【表8】

例	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 6
レジスト組成	組成⑥	組成⑥	組成⑥	組成⑥	組成⑥	組成⑥	組成⑥	組成⑥
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物⑥	化合物⑦	化合物⑧	化合物⑧	-
添加量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0

50

処理温度毎のコンタクトホールサイズを縦軸にとってグラフを作成した。加熱処理前のコンタクトホールサイズは0.25μmであったが、0.15μmにコンタクトホールサイズになった温度をグラフから求めた。また、0.15μmサイズでのサーマルフローの傾き（フローレート）をグラフから求めた。フローレートが小さいもの程、効果的にサーマルフロープロセスを制御でき、好適と判断できる。合わせて、Top Down SEMを用いて、レジスト表面上にスカムが無い、パターンを切断し、走査型電子顕微鏡（Cross Sectional SEM）を用いて、パターン内にスカムが無いを観察確認した。更に、Cross Sectional SEMを用いて断面形状を観察した。垂直性の高い組成が好適と判断される。

【0166】また、本発明に関わる添加剤を添加しない場合を比較例として示した。評価結果は、表21～表38にまとめて例示した。

【0167】

【表3】

【0173】

【表9】

例	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	比較例 7
組成	組成⑦	組成⑦	組成⑦	組成⑦	組成⑦	組成⑦	組成⑦
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物④	化合物⑤	化合物⑥	-
添加量%	2.4	2.4	2.4	2.4	1.6	1.6	0

【0174】

【表10】

例	実施例 51	比較例 8
組成	組成⑧	組成⑧
添加剤	化合物⑩	-
添加量%	0.8	0

【0175】

【表11】

例	実施例 52	実施例 53	比較例 9
組成	組成⑨	組成⑨	組成⑨
添加剤	化合物③	化合物⑪	-
添加量%	0.8	0.8	0

【0176】

【表12】

例	実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	比較例 10
組成	組成⑩	組成⑩	組成⑩	組成⑩	組成⑩	組成⑩
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物④	化合物⑤	-
添加量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0

【0177】

【表13】

例	実施例 59	実施例 60	実施例 61	実施例 62	実施例 63	比較例 11
組成	組成⑪	組成⑪	組成⑪	組成⑪	組成⑪	組成⑪
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物④	化合物⑤	-
添加量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0

【0178】

【表14】

例	実施例 64	実施例 65	実施例 66	実施例 67	実施例 68	比較例 12
組成	組成⑫	組成⑫	組成⑫	組成⑫	組成⑫	組成⑫
添加剤	化合物①	化合物②	化合物③	化合物④	化合物⑤	-
添加量%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0

【0179】

	トマロ-後、0.25 μm のパターンの、 0.15 μm となった温度(°C)	フーリエ (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	トマロ-後のコントロール パターン形状
実施例 1	128	13.5	無し	若干弓なり形状
実施例 2	128	11.4	無し	垂直性良好
実施例 8	126	8.6	無し	垂直性良好
実施例 4	124	16.5	無し	若干弓なり形状
実施例 5	124	13.0	無し	垂直性良好
実施例 6	124	11.1	無し	垂直性良好
実施例 7	124	16.1	無し	若干弓なり形状
実施例 8	124	14.0	無し	垂直性良好
実施例 9	122	10.8	無し	垂直性良好
実施例 10	126	12.1	無し	若干弓なり形状
実施例 11	126	11.0	無し	垂直性良好
実施例 12	126	10.0	無し	垂直性良好
実施例 13	124	9.0	若干欠陥を観察	垂直性良好
実施例 14	124	7.3	若干欠陥を観察	垂直性良好
実施例 15	122	5.4	若干欠陥を観察	垂直性良好
実施例 16	120	5.3	若干欠陥を観察	垂直性良好
比較例 1	180	19.0	無し	弓なり形状

【表15】

例	実施例 69	実施例 70	比較例 13
組成	組成⑬	組成⑬	組成⑬
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	-
添加量%	1.6	1.6	0

【0180】

【表16】

例	実施例 71	実施例 72	実施例 73	比較例 14
組成	組成⑭	組成⑭	組成⑭	組成⑭
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	化合物③	-
添加量%	1.6	1.6	0.8	0

【0181】

【表17】

例	実施例 74	実施例 75	比較例 15
組成	組成⑭	組成⑭	組成⑭
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	-
添加量%	1.6	1.6	0

【0182】

【表18】

例	実施例 76	実施例 77	比較例 16
組成	組成⑭	組成⑭	組成⑭
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	-
添加量%	1.6	0.8	0

【0183】

【表19】

例	実施例 78	実施例 79	比較例 17
組成	組成⑮	組成⑮	組成⑮
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	-
添加量%	1.6	0.8	0

【0184】

【表20】

例	実施例 80	実施例 81	比較例 18
組成	組成⑮	組成⑮	組成⑮
添加剤	化合物⑥	化合物⑩	-
添加量%	1.6	0.8	0

【0185】

【表21】

【0186】

【表22】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 17	126	11.2	無し	垂直性良好
実施例 18	126	11.1	無し	垂直性良好
実施例 19	126	5.8	無し	垂直性良好
比較例 2	120	19.0	無し	弓なり形状

【0187】

【表23】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 20	120	10.1	無し	垂直性良好
実施例 21	120	10.8	無し	垂直性良好
実施例 22	120	19.8	無し	若干弓なり形状
実施例 23	120	12.6	無し	垂直性良好
実施例 24	118	10.0	無し	垂直性良好
実施例 25	126	8.9	無し	垂直性良好
実施例 26	118	9.0	無し	垂直性良好
実施例 27	118	7.8	若干欠陥を観察	垂直性良好
実施例 28	118	5.4	若干欠陥を観察	垂直性良好
比較例 3	124	19.2	無し	弓なり形状

【0188】

【表24】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 29	160	8.8	無し	垂直性良好
比較例 4	162	17.8 ₂₀	無し	弓なり形状

【0189】

【表25】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 30	154	8.0	無し	垂直性良好
実施例 31	154	8.2	無し	垂直性良好
実施例 32	154	8.3	無し	垂直性良好
実施例 33	162	8.8	無し	垂直性良好
実施例 34	150	10.1	無し	垂直性良好
実施例 35	148	9.2	無し	垂直性良好
実施例 36	148	5.0	若干欠陥を観察	垂直性良好
比較例 5	162	18.1	無し	弓なり形状

【0190】

30 【表26】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 37	128	8.0	無し	垂直性良好
実施例 38	128	8.2	無し	垂直性良好
実施例 39	128	8.3	無し	垂直性良好
実施例 40	126	8.8	無し	垂直性良好
実施例 41	130	10.1	無し	垂直性良好
実施例 42	130	9.2	無し	垂直性良好
実施例 43	126	5.0	若干欠陥を観察	垂直性良好
比較例 6	128	19.4	無し	弓なり形状

【0191】

【表27】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 44	124	6.8	無し	垂直性良好
実施例 45	124	6.4	無し	垂直性良好
実施例 46	122	6.6	無し	垂直性良好
実施例 47	120	6.9	無し	垂直性良好
実施例 48	126	6.9	若干欠陥を観察	垂直性良好
実施例 49	128	4.0	欠陥を観察	垂直性良好
比較例 7	126	19.5	無し	弓なり形状

【0192】

【表28】

	チマブロー後、0.25 μm コンタクトが、 0.15 μm となった温度(°C)	フーゼット (nm/°C)	パターン上、もしくはパターン内 の欠陥の観察	チマブロー後のコンタクト パターン形状
実施例 50	148	7.3	無し	垂直性良好
比較例 8	146	18.8	無し	弓なり形状

【0193】

50 【表29】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 51	138	11.6	無し	垂直性良好
実施例 52	132	7.5	無し	垂直性良好
比較例 9	136	19.3	無し	弓なり形状

【0194】

【表30】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 53	148	8.7	無し	垂直性良好
実施例 54	148	8.8	無し	垂直性良好
実施例 55	148	9.2	無し	垂直性良好
実施例 56	146	8.5	無し	垂直性良好
実施例 57	146	5.4	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 10	144	17.0	無し	弓なり形状

【0195】

【表31】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 58	150	8.9	無し	垂直性良好
実施例 59	150	9.1	無し	垂直性良好
実施例 60	150	9.7	無し	垂直性良好
実施例 61	148	8.8	無し	垂直性良好
実施例 62	146	5.5	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 11	146	17.2	無し	弓なり形状

【0196】

【表32】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 63	147	8.4	無し	垂直性良好
実施例 64	149	8.5	無し	垂直性良好
実施例 65	149	9.3	無し	垂直性良好
実施例 66	149	8.6	無し	垂直性良好
実施例 67	158	5.6	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 12	152	18.0	無し	弓なり形状

【0197】

【表33】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 68	176	7.9	無し	垂直性良好
実施例 69	178	8.9	無し	垂直性良好
比較例 13	176	17.8	無し	弓なり形状

【0198】

【表34】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 70	160	9.0	無し	垂直性良好
実施例 71	154	5.1	若干スキを観察	垂直性良好
実施例 72	158	4.9	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 14	158	16.9	無し	弓なり形状

【0199】

【表35】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 73	180	9.3	無し	垂直性良好
実施例 74	180	5.4	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 15	180	17.8	無し	弓なり形状

【0200】

【表36】

	チマブロー後、0.25 μm エタクトネ-6が、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	70-レート (nm/ $^{\circ}\text{C}$)	パターン上、もしくはパターン内 のスキの観察	チマブロー後のエタクトネ-6 パターン形状
実施例 75	156	8.5	無し	垂直性良好
実施例 76	156	7.0	若干スキを観察	垂直性良好
比較例 16	156	17.0	無し	弓なり形状

【0201】

【表37】

	サーマルフロー後、0.25 μm コンタクトホールが、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	フローレート ($\text{nm}/^{\circ}\text{C}$)	パターンの上、もしくはパターン内 のスキットの観察	サーマルフロー後のコンタクトホール パターン形状
実施例 77	162	8.5	無し	垂直性良好
実施例 78	166	7.2	若干スキットを觀察	垂直性良好
比較例 17	160	17.8	無し	弓なり形状

【0202】

【表38】

	サーマルフロー後、0.25 μm コンタクトホールが、 0.15 μm となった温度($^{\circ}\text{C}$)	フローレート ($\text{nm}/^{\circ}\text{C}$)	パターンの上、もしくはパターン内 のスキットの観察	サーマルフロー後のコンタクトホール パターン形状
実施例 79	146	7.6	無し	垂直性良好
実施例 80	160	7.4	若干スキットを觀察	垂直性良好
比較例 18	162	17.4	無し	弓なり形状

【図面の簡単な説明】

【図1】サーマルフロー後の弓なり形状の一例を示す断面図である。

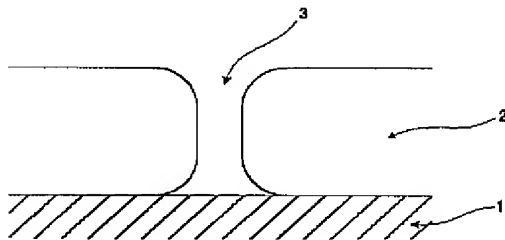
【図2】サーマルフロープロセスにおける加熱処理温度とコンタクトホールサイズとの関係を示すグラフである。

10 【図3】官能基を2つ以上有する化合物の添加の有無によるサーマルフローレートの一例を示すグラフである。

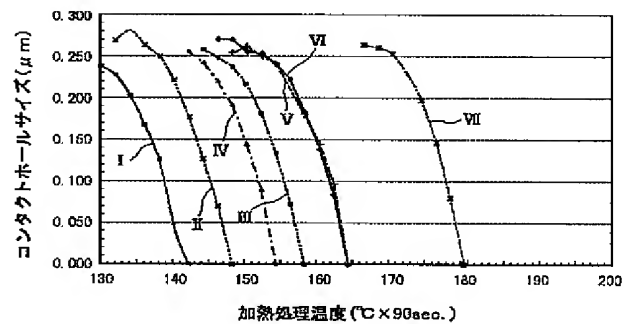
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 レジスト膜
- 3 コンタクトホール

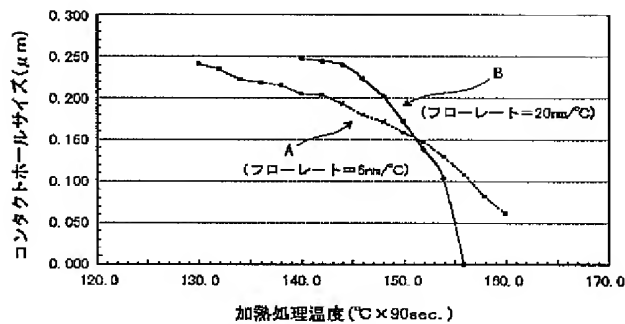
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成12年11月10日(2000.11.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に一般式(1)-a~(1)-cで示される官能基を2つ以上含有する化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ボジ型レジスト材料。

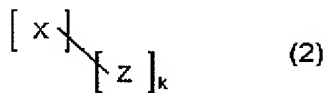
【化1】



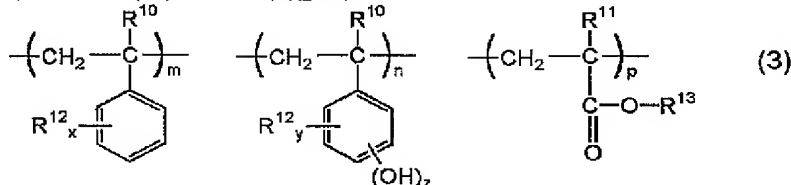
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^5 \sim R^9$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^1 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 又は R^7 と R^9 又は R^8 と R^9 は互いに結合して環状を成してもよい。)

【請求項2】 分子内に官能基を2つ以上含有する化合物が、下記一般式(2)で示される化合物である請求項1記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化2】



(式中、Zは上記式(1)-a～(1)-cから選ばれ



(式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基又はシアノ基を示す。また、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 x は0又は5以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。また、 m 、 p は0又は正数、 n は正数であり、 $0 \leq m/(m+n+p) \leq 0.8$ 、 $0 < n/(m+n+p) \leq 1$ 、 $0 \leq p/(m+n+p) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【請求項6】 (B)成分のベース樹脂として、下記一般式(4)で示され、上記式(3)の繰り返し単位を有

る官能基を示し、同一又は異なった官能基であってもよく、 k は2以上6以下の正の整数を示す。 X は、炭素数2～20の k 価の有機基を示す。)

【請求項3】 上記一般式(2)で示される化合物をレジスト全系に対し0.1～5重量%含有してなる請求項2記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 (A)有機溶剤、(B)ベース樹脂として酸不安定基を有した高分子化合物、(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物、(E)分子内に式(1)-a～(1)-cで示される官能基を2つ以上有する請求項1、2又は3記載の化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。

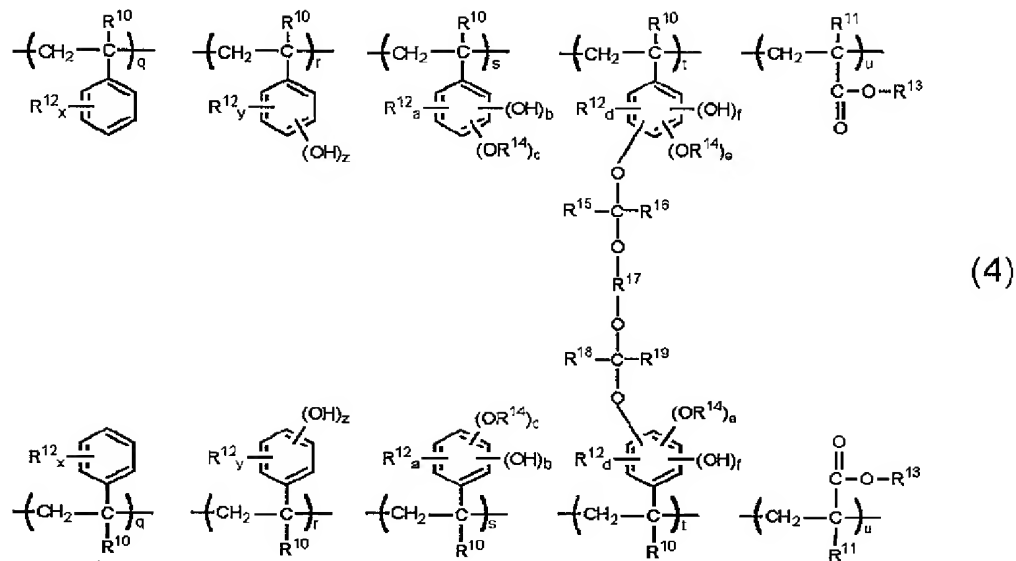
【請求項5】 (B)成分のベース樹脂として、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式

(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を含有してなる請求項4記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化3】

する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を含有してなる請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化4】

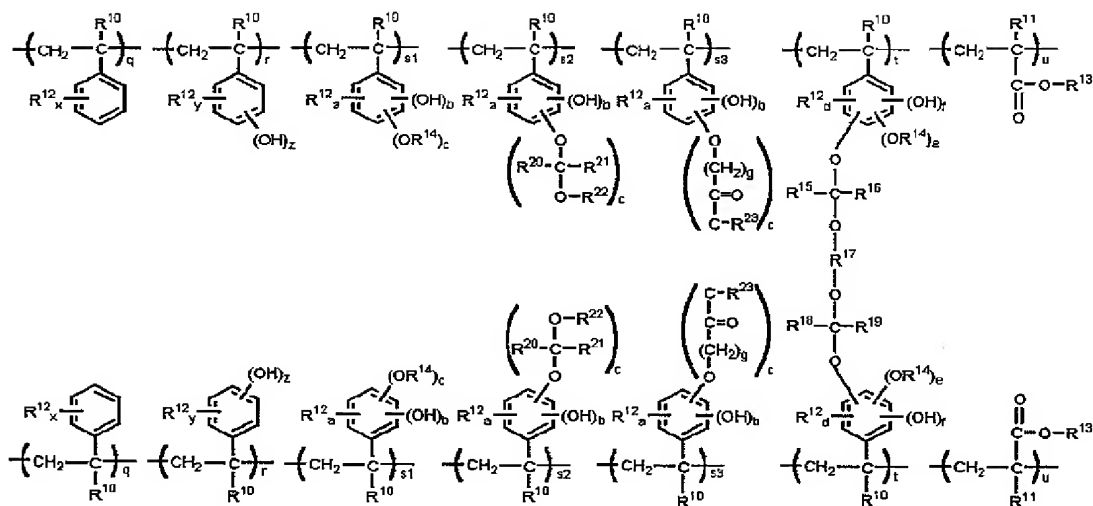


(式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基、又はシアノ基を示す。また、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{13} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{14} は1種もしくは2種以上の酸不安定基を示す。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} は各々独立して水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{17} は2個以上の炭素数1～10の酸素原子を介在してもよい炭化水素基を示す。各単位はそれぞれ1種で構成されていても2種以上で構成されていてもよい。 x は0又は5以下の正の整数、 y 、 z は正の整数であり、 $y+z \leq 5$ を満足する整数である。 a 、 b 、 c は正の整数、 c は0になることがなく、 $a+b+c \leq 5$ を満足する整数である。 e 、 d 、 f は0又は正の整数であり、 $e+d+f \leq 4$ を満足する整数である。また、 q 、 t 、 u は0又は正数、 r 、 s は正数を示し、 $0 \leq q/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < s/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq t/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r+s+t)/(q+r+s+t+u) \leq 1$ 、 $0 < r/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

0.8、 $0 \leq t/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 \leq u/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ 、 $0 < (r+s+t)/(q+r+s+t+u) \leq 1$ 、 $0 < r/(q+r+s+t+u) \leq 0.8$ を満足する正数である。)

【請求項7】 (B)成分のベース樹脂として、下記一般式(5)で示され、上記式(3)の繰返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び/又は分子間でC—O—C基を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物を含有してなる請求項6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化5】


$$\begin{bmatrix} x \\ z \end{bmatrix}_k \quad (2)$$

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】請求項4：(A)有機溶剤、(B)ベース樹脂として酸不安定基を有した高分子化合物、(C)酸発生剤、(D)塩基性化合物、(E)分子内に式(1) - a ~ (1) - c で示される官能基を2つ以上有する請求項1、2又は3記載の化合物を含有してなることを特徴とするサーマルフロープロセスによるコンタクトホールパターン形成用化学増幅ポジ型レジスト材料。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】請求項6：(B)成分のベース樹脂として、下記一般式(4)で示され、上記式(3)の繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によって部分置換され、更に必要により残りの水酸基の1部の水素原子がとれて分子内及び／又は分子間でC-O-C基

を有する架橋基によって架橋されており、上記酸不安定基と架橋基の合計量が式(3)のフェノール性水酸基の水素原子全体の0モル%を超え80モル%以下の割合である、重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物を含有してなる請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】上記一般式(1)で表される官能基を2つ以上含有してなる化合物の化学増幅ポジ型レジスト材料への添加量は、レジスト全系に対して0.1~5重量%が好ましい。これより少ない場合、サーマルフローのレートをコントロールすることは困難となる場合がある。また、多い場合、異常な熱架橋が原因と考えられるスカムが発生するおそれがある。また、添加量が多すぎた場合、レジストの感度が悪くなるおそれも生じる。そのため0.1~5重量%が好ましく、更に0.5~2重量%が好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 金子 達志

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 桜田 豊久

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AB16 AB20
AC04 AC06 AC08 AD03 BE00
BE07 BE10 BG00 CB14 CB17
CB41 CB45 CB55 CC03 CC17
CC20 FA01 FA12 FA29
2H096 AA25 AA27 BA11 DA01 EA03
EA05 EA06 FA01 HA01